



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

0 041 622

A1

⑫

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 81103576.5

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>: C 07 C 69/96  
C 07 C 68/00

⑭ Anmeldetag: 11.05.81

⑩ Priorität: 07.06.80 DE 3021554

⑯ Anmelder: BASF Aktiengesellschaft  
Carl-Bosch-Strasse 38  
D-6700 Ludwigshafen(DE)

⑪ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
16.12.81 Patentblatt 81/50

⑰ Erfinder: Harder, Wolfgang, Dr.  
Bergwaldstrasse 16  
D-6940 Weinheim(DE)

⑫ Benannte Vertragsstaaten:  
BE CH DE FR GB LI

⑰ Erfinder: Merger, Franz, Dr.  
Max-Slevogt-Strasse 25  
D-6710 Frankenthal(DE)

⑰ Erfinder: Towae, Friedrich, Dr.  
Parkstrasse 22  
D-6700 Ludwigshafen(DE)

④ Verfahren zur Herstellung von Carbonaten.

⑤ Herstellung von Carbonaten durch Umsetzung von Carbamidsäureestern mit Alkoholen bei einer Temperatur oberhalb 140°C wobei man während der Umsetzung den gebildeten Ammoniak abtrennt.

Die nach dem Verfahren der Erfindung herstellbaren Carbonate sind wertvolle Ausgangsstoffe für die Herstellung von Farbstoffen, Pflanzenschutzmitteln und Kunststoffen.

EP 0 041 622 A1



Verfahren zur Herstellung von Carbonaten

Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Carbonaten durch Umsetzung von Carbamidsäureestern mit  
5 Alkoholen bei einer Temperatur oberhalb 140°C wobei man während der Umsetzung den gebildeten Ammoniak abtrennt.

Für die Herstellung von Dialkylcarbonaten werden zur Zeit hauptsächlich folgende Verfahren verwendet: a) Phosgenierung von Alkoholen (Houben-Weyl, Methoden der org. Chemie,  
10 Band VIII, S. 105 und 106), b) Alkoholyse von Alkylencarbonaten (DE-AS 26 15 665), c) oxidative Carbonylierung von Alkoholen (DE-AS 27 43 690, DE-OS 24 37 133 und DE-OS 23 34 736).

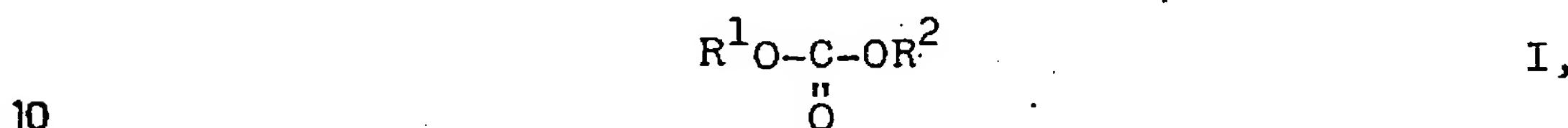
15 Allen diesen Verfahren haften schwerwiegende Nachteile an. So erfordert die Herstellung nach Verfahren a) eine komplizierte und aufwendige Technik wegen der hohen Toxizität des verwendeten Phosgen. Verfahren b) ist betrieblich und wirtschaftlich ungünstig, da die Produktion des Dialkylcarbonates stets eine Koproduktion stöchiometrischer Mengen an Glykol liefert. Verfahren c) benötigt eine aufwendige Kohlenmonoxidtechnologie unter Druck. Zusätzlich bereitet das Problem der Rückführbarkeit und  
20 Korrosivität der als Katalysatoren eingesetzten Cu-Salze  
technisch erhebliche Schwierigkeiten.

In der US-PS 2 834 799 ist beschrieben, Dialkylcarbonate aus Carbamidsäureestern und Alkohol unter Zusatz mindestens stöchiometrischer Mengen Bortrifluorid herzustellen. Sowohl die Verwendung stöchiometrischer Mengen Bortrifluorid als auch die Beseitigung des bei der Reaktion zwangsweise anfallenden NH<sub>3</sub>-BF<sub>3</sub>-Addukts sind bei diesem Verfahren nachteilig und verhindern eine einfache  
35 WB/BL

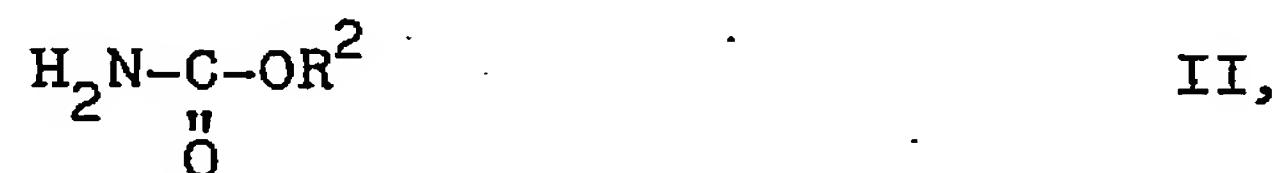
großtechnische Herstellung. Die Bildung von Dialkyldarbonaten aus Harnstoff über Carbamidsäureester mit Alkoholen ohne Zusatz stöchiometrischer Mengen Säure wie  $\text{BF}_3$  erschien bislang unmöglich (Houben-Weyl, Methoden der org.

5 Chemie, Band VIII, Seiten 105 bis 106).

Es wurde nun gefunden, daß man Carbonate der Formel I,



worin die Reste  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  gleich oder verschieden sein können und jeweils einen aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Rest bedeuten, durch Umsetzung 15 von Carbamidsäureestern mit Alkoholen vorteilhaft erhält, wenn man Carbamidsäureester der Formel II,



worin  $\text{R}^2$  die vorgenannte Bedeutung besitzt, mit Alkoholen der Formel III,



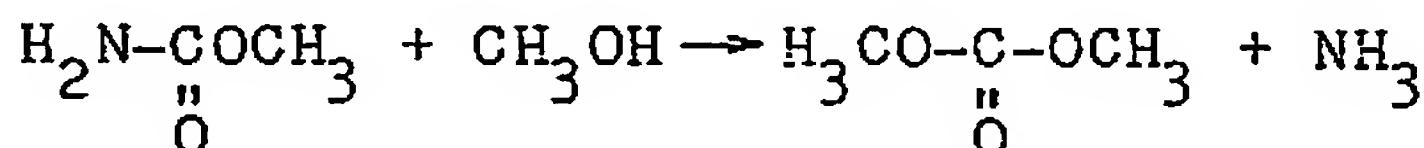
worin  $\text{R}^1$  die vorgenannte Bedeutung besitzt, bei einer Temperatur oberhalb  $140^\circ\text{C}$  umgesetzt, wobei man während der Umsetzung den gebildeten Ammoniak abtrennt.

30 Weiterhin wurde gefunden, daß man die Umsetzung vorteilhaft in Gegenwart von tert. Aminen oder Amidinen als Katalysatoren durchführt.

35

10 Weiterhin wurde gefunden, daß man die Umsetzung vorteilhaft in Gegenwart von Verbindungen der Metalle unter den Elementen der Gruppen Ia, Ib, IIa, IIb, IIIa, IIIb, IVa, IVb, Va, Vb, VIb, VIIb, VIIIf des Periodischen Systems  
5 durchführt.

15 Die Umsetzung kann für den Fall der Verwendung von Carbamidsäuremethylester und Methylalkohol durch die folgenden Formeln wiedergegeben werden:



20 Im Vergleich zu den bekannten Verfahren liefert das Verfahren nach der Erfindung auf einfacherem und wirtschaftlicherem Wege eine große Zahl von Carbamiden in guter Ausbeute und Reinheit. Umständliche Abtrennungs-, Entgiftungs- und Aufarbeitungsoperationen, ein Betrieb mit toxischen Stoffen wie Phosgen und Kohlenmonoxid sowie Korrosionsprobleme werden vermieden.

25 Alle diese vorteilhaften Eigenschaften des erfindungsgemäßen Verfahrens sind im Hinblick auf den Stand der Technik überraschend. Auch hätte man wirksame Katalyse für die Carbonatbildung gerade nicht durch tertiäre Amine bzw. Metallverbindungen anstelle der stöchiometrischen Umsetzung mit der starken Lewissäure  $\text{BF}_3$  erwartet.

30 Die Ausgangsstoffe II werden mit den Ausgangsstoffen III in stöchiometrischer Menge oder im Überschuß oder Unterschluß umgesetzt, vorteilhaft in einer Menge von 0,9 bis 50 Mol, insbesondere von 2 bis 10 Mol Ausgangsstoff III je Mol Ausgangsstoff II. Bevorzugte Ausgangsstoffe II und III und dementsprechend bevorzugte Endstoffe I sind solche,  
35

L

in deren Formeln die Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sein können und jeweils einen Aralkylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen Alkenylrest mit 2 bis 12, zweckmäßig 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und bevorzugt einer 5 Doppelbindung, einen Cycloalkylrest mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen oder insbesondere einen Alkylrest mit 1 bis 18, vorteilhaft 1 bis 12, zweckmäßig 1 bis 8 Kohlenstoffatomen bezeichnen. Die vorgenannten Reste können noch durch unter den Reaktionsbedingungen inerte Gruppen, 10 z.B. Alkylgruppen oder Alkoxygruppen mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, substituiert sein.

Es kommen als Ausgangsstoffe II beispielsweise in Frage: die Ester der Carbamidsäure mit Methanol, Ethanol, 15 Propanol, iso-Propanol, sek.-Butanol, iso-Butanol, n-Butanol, n-Pentanol, tert.-Amylalkohol, Pentanol-(2), Pentanol-3, Isoamylalkohol, n-Hexanol, Hexanol-2, n-Heptanol, Heptanol-2, 2- und 3-Methylhexanol, 2- und 3-Ethylhexanol, n-Octanol, Octanol-2, n-Nonanol, n-Dekanol, Benzylalkohol, 2-Phenylethanol, Laurylalkohol, Allylalkohol, 20 Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethyl-ether, Ethylenglykolmonobutylether, Ethylenglykolmono-ethoxieethyl-ether, Cyclohexanol, Cyclopentanol. Besonders bevorzugt sind Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Pentanol und 25 Hexanol.

Als Ausgangsstoffe III kommen in Betracht: Methanol, Ethanol, Propanol, iso-Propanol, sek.-Butanol, iso-Butanol, n-Butanol, n-Pentanol, tert.-Amylalkohol, Pentanol-(2) 30 Pentanol-3, Isoamylalkohol, n-Hexanol, Hexanol-2, n-Heptanol, Heptanol-2, 2- und 3-Methylhexanol, 2- und 3-Ethylhexanol, n-Oktanol, Oktanol-2, n-Nonanol, n-Dekanol, Benzylalkohol, 2-Phenylethanol, Laurylalkohol, Allylalkohol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmono-ethylether, 35 Ethylenglykol-mono-butyl-ether, Ethylenglykol-

L

-mono-ethoxi-ethylether, Cyclohexanol, Cyclopentanol.

Besonders bevorzugt sind Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Pentanol und Hexanol.

5 Die Umsetzung wird bei einer Temperatur oberhalb 140°C, im allgemeinen zwischen 140 und 260°C, vorzugsweise von oberhalb 140 bis 230°C, insbesondere von 160 bis 220°C, drucklos oder unter Druck, vorzugsweise von 0,1 bis 60 bar, kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt. Man wählt den Druck zweckmäßig so, daß der Alkohol und/oder gegebenenfalls das Lösungsmittel bei der Reaktionstemperatur unter Rücklauf sieden. Zweckmäßig dient das Reaktionsgemisch gleichzeitig als Lösungsmedium bzw. Suspensionsmedium. In solchen Fällen ist es mitunter vorteilhaft, einen Überschuß an Ausgangsstoff III schon am Anfang zuzugeben. Gegebenenfalls können unter den Reaktionsbedingungen inerte Lösungsmittel verwendet werden. Vorteilhaft sind Lösungsmittel, in dem der Ammoniak nur gering löslich ist. Als Lösungsmittel kommen z.B. in Frage: aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Toluol, Äthylbenzol, o-, m-, p-Xylool, Isopropylbenzol, Methylnaphthalin, Mesitylen, Chlorbenzol, o- und m-Dichlorbenzol, o-, m-, p-Chlortoluol, 1,2,4-Trichlorbenzol; Äther, z.B. Äthylpropyläther, Methyl-tert.-butyläther, n-Butyläthyläther, Di-n-butyläther, Diisobutyläther, Diisoamyläther, Diisopropyläther, Anisol, Phenetol, Cyclohexylmethylether, Diäthyläther, Äthylenglykolmonomethyläther, Tetrahydrofuran, Dioxan, β,β'-Dichlordiäthyläther; aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Heptan, Nonan, Benzinfaktionen innerhalb eines Siedepunktintervalls von 70 bis 190°C, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Dekalin, Petroläther, Hexan, Ligroin, 2,2,4-Trimethylpentan, 2,2,3-Trimethylpentan, 2,3,3-Trimethylpentan, Octan, Pentan, 2-Methylbutan, Cyclopentan, n-Hexan, Isooctan, n-Decan, n-Undecan, n-Dodecan, n-Hexadecen, n-Octadecan,

L

5      Ciclosiloxane, z.B. Octamethylcyclotetrasiloxan, Decamethylcyclopentasiloxan, Dodecamethylcyclohexasiloxan, Tetradecamethylcycloheptasiloxan, Hexadecamethylcyclooctasiloxan, Tetrachlorkohlenstoff, Kohlendisulfid; und entsprechende Gemische. Zweckmäßig verwendet man das Lösungsmittel in einer Menge von 50 bis 2000 %, vorteilhaft 100 bis 200 Gew.-%, bezogen auf Ausgangsstoff III.

10     Man verwendet in einer bevorzugten Ausgangsform als Katalysator ein tertiäres Amin oder ein Amidin, vorteilhaft in einer Menge von 0,0001 bis 1, vorzugsweise von 0,005 bis 0,5, insbesondere 0,01 bis 0,1 Äquivalenten Amino- bzw. Amidingruppe im Molekül, bezogen auf 1 Mol Ausgangsstoff II. Auch Gemische der genannten Katalysatoren kommen für die Reaktion in Betracht. Das Amin kann in Gestalt von Monoaminen, Diaminen und Polyaminen verwendet werden. Geeignete Katalysatoren sind Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Triisopropylamin, Tributylamin, Triisobutylamin, Tri-sek.-butylamin, Tribenzylamin, 15     Tricyclohexylamin, Trihexylamin, Dimethylhexylamin, Methyl-diisopropylamin, Tetramethylethylendiamin, Tetramethyl-tetramethylendiamin, Tetramethylhexamethylendiamin, Tetramethylneopentyldiamin, Dimethylethylamin, Dimethyllaurylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Diethylanilin, N,N-Dimethyltoluidin, Pyridin,  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -Picolin, Chinolin, Isochinalin, Chinazolin, Chinoxalin, p-Dimethylaminopyridin, 20     p-Diethylaminopyridin, p-Pyrrolidinopyridin, N-Methylimidazol, N-Methylpyrrolidin, 1,4-Diazabicyclo-[2,2,2]-octan, 1,3-Diazabicyclo-[5,4,0]-undecen, 1,5-Diazabicyclo-[4,3,0]-nonen. Ebenfalls kommen auch tert. Aminogruppen enthaltende Polymere, z.B. 4-Polyvinylpyridin und Polyvinylimidazol-(N) in Frage. Besonders vorteilhaft sind Triethylamin, Tripropylamin, Tributylamin, Tetramethyl-ethylendiamin, Tetramethylpropylendiamin, Tetramethyltetramethylendiamin, Tetramethylpentamethylendiamin, Tetra- 25     30     35     L

methylhexamethylendiamin, Tetramethylneopentyldiamin,  
p-Dimethylaminopyridin, p-Pyrrolidinopyridin, 1,4, Diaza-  
bicyclo-[2,2,2]-octan, 1,5-Diazabicyclo-[4,3,0]-nonen,  
1,3-Diazabicyclo-[5,4,0]-undecen.

5

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden Verbindungen von den metallischen Elementen der vorgenannten Gruppen als Katalysatoren verwendet. Die Anordnung des Periodischen Systems entspricht D'Ans-Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker (Springer, Berlin, 1967). Band 1, Seite 53 entsprechend Weast, Handbook of Chemistry and Physics (the Chemical Rubber Co., Cleveland, 50. ed., Seite B 3). Solche Verbindungen sind beispielsweise: Halogenide, wie Chloride und Bromide, Sulfate, Phosphate, Nitrate, Borate, Alkoholate, Phenolate, Sulfonate, Oxide, Oxidhydrate, Hydroxide, Carboxylate, Chelate, Carbonate und Thio- oder Dithiocarbamate. Beispielsweise können Verbindungen folgender Metalle in Frage kommen: Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium. Calcium, Aluminium, Gallium, Zinn, Blei, Wismuth, Antimon, Kupfer, Silber, Gold, Zink, Quecksilber, Cer, Titan, Vanadium, Chrom, Molybdän, Mangan, Eisen, Cobalt und Nickel. Vorzugsweise verwendet man Verbindungen von Lithium, Calcium, Aluminium, Zinn, Wismuth, Antimon, Kupfer, Zink, Titan, Vanadium, Chrom, Molybdän, Mangan, Eisen und Cobalt. Die Katalysatoren können auch in Form ihrer Hydrate oder Ammoniakate zum Einsatz kommen. Die Katalysatoren werden zweckmäßigerweise in Mengen von 0,0001 bis 1, vorzugsweise 0,005 bis 0,5, insbesondere 0,01 bis 0,1 Äquivalenten Metallkationen, bezogen auf 1 Mol Carbamidsäureester, verwendet. Die Metallverbindungen können auch, gebunden an einen Ionenaustauscher, in heterogener Phase eingesetzt werden.

Als Katalysatoren kommen beispielsweise folgende Verbindungen in Betracht: Lithiummethanolat, Lithiumethanolat, Li-

7 thiumpropanolat, Lithiumbutanolat, Natriummethanolat, Ka-  
lium-tert.-Butanolat, Magnesiummethanolat, Calciummethano-  
lat, Zinn-(II)-acetat, Zinn-(II)-chlorid, Zinn-(IV)-  
-chlorid, Bleiacetat, Bleiphosphat, Antimon-(III)-chlorid,  
5 Antimon-(V)-chlorid, Aluminium-isobutylat, Aluminiumtri-  
chlorid, Wismuth-(III)-chlorid, Kupfer-(II)-acetat,  
Kupfer-(II)-sulfat, Kupfer-(II)-nitrat, Kupfermolybdat,  
Silberacetat, Zinkoxid, Zinkchlorid, Zinkacetat, Zinkace-  
tonylacetat, Zinkoctoat, Zinkoxalat, Zinkhexyloat, Zinkben-  
10 zoat, Zinkundecylenoat, Cer-(IV)-oxid, Uranylacetat,  
Titantetrabutanolat, Titantetrachlorid, Titantetrapheno-  
lat, Titannaphthenat, Vanadium-(III)-chlorid, Vanadium-  
acetylacetat, Chrom-(III)-chlorid, Molybdän-(VI)-oxid,  
Molybdänacetylacetonat, Wolfram-(VI)-oxid, Mangan-(II)-  
15 -chlorid, Mangan-(II)-acetat, Mangan-(III)-acetat,  
Eisen-(II)-acetat, Eisen-(III)-acetat, Eisenphosphat,  
Eisenoxalat, Eisen-(III)-chlorid, Eisen-(III)-bromid,  
Cobaltacetat, Cobaltchlorid, Cobaltsulfat, Cobaltnaphthe-  
nat, Nickelchlorid, Nickelacetat und Nickelnaphthenat  
20 sowie entsprechende Gemische.

Die Umsetzung kann wie folgt durchgeführt werden: Ein Ge-  
misch der Ausgangsstoffe II, III und gegebenenfalls des  
Katalysators und/oder des Lösungsmittels wird während 1  
25 bis 100 Stunden bei der Reaktionstemperatur gehalten.  
Gleichzeitig wird das gebildete Ammoniak aus dem Reaktions-  
gemisch entfernt. Aus dem Gemisch wird dann der Endstoff  
in üblicher Weise, z.B. durch fraktionierte Destillation,  
abgetrennt.

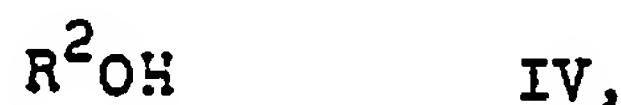
30 Die Abtrennung wird vorteilhaft so durchgeführt, daß man  
während der Umsetzung das Reaktionsgemisch mit unter den  
Umsetzungsbedingungen inerten Gasen und/oder Dämpfen von  
Lösungsmitteln strippt. Die Gase und Dämpfe extrahieren  
35 den gebildeten Ammoniak aus dem Reaktionsgemisch und

„

dienen somit als Schleppmittel (Strippmittel) der Reinigung des Reaktionsgemisches. Die geschilderte Verfahrensweise wird hier, entsprechend einer Definition in "Introduction to Chemical Engineering" von W.L.Badger und J.T.Banchero (McGraw-Hill Book Comp.Inc. 1955), Seite 437 (letzter Absatz), als Strippen bezeichnet. Die inerten Gase und Dämpfe werden in der Regel in einer Menge von 0,01 bis 10 Mol.-% pro Minute, vorzugsweise von 0,01 bis 0,5 Mol.-% pro Minute, bezogen auf 1 Mol Ammoniak im Reaktionsgemisch, verwendet. Geeignete Lösungsmittel sind solche, deren Siedepunkt unter 200°C, vorzugsweise zwischen 30 und 140°C liegt. Als inerte Gase sind beispielsweise geeignet: Edelgase wie Argon und Helium, Äthan, Methan, Propan und vorzugsweise Stickstoff und Kohlendioxid.

Man kann auch einen Teil des für die Reaktion verwendeten Alkohols III und/oder Lösungsmittel als Strippmittel verwenden und einen entsprechenden Anteil zusammen mit Ammoniak abtrennen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird in einem ersten Schritt zunächst der Carbamidsäureester II aus Harnstoff und Alkoholen der Formel IV,



worin R<sup>2</sup> die vorgenannte allgemeine und bevorzugte Bedeutung besitzt, vorteilhaft in einem Molverhältnis von 2 bis 30 50 Mol Alkohol IV je Mol Harnstoff, während 1 bis 50 Stunden bei einer Temperatur von 120 bis 230°C, drucklos oder unter Druck, kontinuierlich oder diskontinuierlich in Abwesenheit oder Anwesenheit von zweckmäßig einem der vorgenannten Lösungsmitteln, hergestellt. Dann wird mit 35 dem Reaktionsgemisch ohne Abtrennung des gebildeten Aus-

gangsstoffs II in einem zweiten Schritt die erfindungsge-  
mäße Umsetzung durchgeführt.

Die nach dem Verfahren der Erfindung herstellbaren Carbo-  
nate sind wertvolle Ausgangsstoffe für die Herstellung von  
5 Farbstoffen, Pflanzenschutzmitteln und Kunststoffen. Be-  
züglich der Verwendung wird auf vorgenannte Veröffentli-  
chungen verwiesen.

10 Die in den folgenden Beispielen aufgeführten Teile bedeu-  
ten Gewichtsteile. Sie verhalten sich zu den Volumenteilen  
wie Kilogramm zu Liter.

Beispiel 1

15 145 Teile Carbamidsäure-n-hexylester werden mit 204 Teilen  
Hexanol 20 Stunden auf 180°C erhitzt. Der während der Re-  
aktion gebildete Ammoniak wird unter Verwendung von 1,5 Vo-  
lumenteilen Stickstoff je Volumenteil Reaktionsgemisch und  
20 Stunde als Schleppmittel kontinuierlich abdestilliert. Man  
erhält (gaschromatographisch geprüft) 27,4 Teile Di-n-  
-hexylcarbonat vom Siedepunkt 121-23°C/4 mbar (96,9 % der  
Theorie, bezogen auf umgesetzten Carbamidsäure-n-hexyl-  
ester). Der Umsatz beträgt 12,2 %.

25

Beispiel 2

Man verfährt wie in Beispiel 1, gibt jedoch zusätzlich zum  
Reaktionsgemisch 5 Teile p-Dimethylaminopyridin. Die gas-  
chromatographische Analyse zeigt, daß in derselben Zeit  
30 44,8 % Carbamidsäure-n-hexylester umgesetzt sind, wobei  
101 Teile Di-n-hexylcarbonat (98,0 % der Theorie, bezogen  
auf umgesetzten Carbamidsäure-n-hexylester) entstanden  
sind, die durch anschließende fraktionierende Destillation  
35 bei 121-23°C/4 bar abgetrennt werden.

„

Beispiel 3

6 Teile Harnstoff werden mit 39 Teilen n-Octanol 5 Stunden auf 130°C erhitzt, wobei aus dem Harnstoff 17,3 Teile Carbamidsäure-n-octylester entstehen. Nun werden weitere 39 Teile n-Octanol und 0,5 Teile Tetramethylhexamethylen-diamin zu dem Reaktionsgemisch gegeben und 45 Stunden lang auf 195°C erhitzt. Der entstehende Ammoniak wird unter Verwendung von 2 Volumenteilen Stickstoff je Vol.-Teil Reaktionsgemisch und Stunde kontinuierlich aus der Reaktionslösung abdestilliert. Nach beendeter Reaktion analysiert man die Reaktionsmischung gaschromatographisch sowie durch Dünnschichtchromatographie. Das Reaktionsgemisch enthält 8,8 Teile Carbamidsäure-n-octylester und 13,7 Teile Di-n-octylcarbonat, was einem Umsatz an Carbamidsäure-n-octylester von 49 % und einer Ausbeute von Dioctylcarbonat von 97,8 %, bezogen auf umgesetzten Carbamidsäure-n-octylester, entspricht.

Beispiel 4

In einer Rührapparatur mit Destillationsaufsatz werden 131 Teile Carbamidsäure-n-pentylester mit 176 Teilen n-Pentanol und 5 Teilen p-Dimethylaminopyridin 19 Stunden lang auf 150°C erhitzt, wobei über ein Druckregelventil im Reaktionsgefäß ein Druck von 2 bis 2,5 bar eingestellt wird. Der während der Reaktion gebildete Ammoniak wird unter Verwendung von 5 Volumenteilen Stickstoff je Vol.-Teil Reaktionsgemisch und Stunde kontinuierlich abdestilliert. Die gaschromatographische Analyse des abgekühlten Reaktionsgemisches zeigt, daß sich 36 % des Carbamidsäure-n-pentylesters umsetzen, wobei 66,2 Teile Di-n-pentylcarbonat (91,0 % der Theorie, bezogen auf umgesetzten Carbamidsäurepentylester) vom Kp 220-221°C (1 bar) entsteht.

Beispiele 5 bis 9

Man verfährt wie in Beispiel 4, setzt jedoch als Katalysatoren andere Amine bzw. Amidine ein. Die Ergebnisse der einzelnen Umsetzungen sind in der folgenden Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

10

Bei-	Katalysator	Umsatz (%)	Ausbeute in % der Theorie
spiel			
5	Diazabicyclo-[2,2,2]-octan	25	92,7
6	Tetramethylhexamethylendiamin	5,5	99,3
15	7 N-Methylimidazol	7,6	97,9
	8 Diazabicyclo-[4,3,0]-nonen	50,1	92,1
	9 Diabicyclo-[5,4,0]-undecen	60,2	94,8

20

Beispiel 10

Man verfährt wie in Beispiel 4, ersetzt jedoch n-Pentanol und Carbamidsäure-n-pentylester durch Isoamylalkohol und Carbamidsäure-isoamylester und setzt als Katalysator Di-azabicyclo-[4,3,0]-nonen zu. Nach beendeter Reaktion ergibt die gaschromatographische Analyse, daß sich 66,9 % des Carbamidsäureisoamylesters umsetzen, wobei 120,3 Teile Diisoamylcarbonat vom Siedepunkt 106-108°C/18 mbar (89 % der Theorie, bezogen auf umgesetzten Carbamidsäure-isoamylester) entstehen.

35

Beispiel 11

14,5 Teile Carbamidsäure-n-hexylester werden mit 51 Teilen Hexanol 58 Stunden lang zum Sieden ( $200^{\circ}\text{C}/4\text{-}5 \text{ bar}$ ) erhitzt. Der während der Reaktion gebildete Ammoniak wird unter Verwendung von 5 Volumenteilen Stickstoff je Volumenteil Reaktionsgemisch und Stunde als Schleppmittel kontinuierlich abdestilliert. Nach beendeter Reaktion zeigt die gaschromatographische Analyse der Reaktionslösung, daß sich 18 % des Carbamidsäure-n-hexylesters umsetzen, wobei 4 Teile Di-n-hexylcarbonat vom Sdp.  $122\text{-}124^{\circ}\text{C}/4 \text{ mbar}$  (96,6% der Theorie, bezogen auf umgesetzten Carbamidsäure-n-hexylester) entstehen.

Beispiel 12

Man verfährt wie in Beispiel 11, gibt jedoch zusätzlich zur Reaktionsmischung 0,5 Teile Zink-II-acetat. Die gaschromatographische Analyse zeigt, daß sich in derselben Zeit 94 % des Carbamidsäure-n-hexylesters umsetzt, wobei 20,3 Teile Di-n-hexylcarbonat (93,9 % der Theorie, bezogen auf umgesetzten Carbamidsäure-n-hexylester) vom Kp  $122\text{-}124^{\circ}\text{C}$  entstehen.

Beispiel 13

In einem Rührkessel mit aufgesetzter Destillationsvorrichtung werden 18 Teile Harnstoff mit 45 Teilen Isobutanol während 8 Stunden auf  $135^{\circ}\text{C}$  erhitzt, wobei über ein Druckhalteventil ein Druck von 2 bis 2,5 bar eingestellt wird. Hiernach gibt man weitere 115 Teile Isobutanol und 1 Teil Zink-II-acetat zu, erhöht die Reaktionstemperatur auf  $170^{\circ}\text{C}$  und kocht weitere 32 Stunden unter Rückfluß, wobei ein Druck von 4 bis 5 bar eingestellt wird; der bei der Reaktion gebildete Ammoniak wird unter Verwendung von

3 Vol.-Teilen Stickstoff je Liter Reaktionsgemisch und Stunde als Schleppgas kontinuierlich aus der Reaktionslösung entfernt. Nach beendeter Reaktion läßt man abkühlen und destilliert alle flüchtigen Bestandteile bei einem  
5 Druck von 40 mbar ab. Das erhaltene Destillat wird anschließend fraktionierend destilliert, wobei 106 Teile Isobutanol und 48,7 Teile Di-isobutylcarbonat vom Siedepunkt 83°C/18 mbar (93,3 % d.Th., bezogen auf eingesetzten Harnstoff) erhalten werden. Der Umsatz an Harnstoff ist  
10 praktisch quantitativ. Im Destillationsrückstand befinden sich noch 1,1 Teile an rückführbarem Carbamidsäureisobutylester, so daß die Ausbeute an Di-isobutylcarbonat, bezogen auf Carbamidsäureisobutylester, 96,3 % beträgt.

15 Beispiel 14

In einem Rührreaktor erhitzt man 117 Teile Carbamidsäurebutylester mit 222 Teilen Butanol und 0,5 Teilen Cobaltacetat, wobei man über ein Druckregelventil im Reaktionsgefäß einen Druck von 9-10 bar einstellt, so daß der Siedepunkt der Reaktionsmischung bei 200°C liegt. Den bei der Reaktion gebildeten Ammoniak destilliert man mit 3 Volumenteilen Stickstoff je Liter Reaktionsgemisch und Stunde kontinuierlich aus der Reaktionslösung ab. Nach 7 Stunden kühlt man ab und analysiert das Reaktionsgemisch gaschromatographisch. 39,9 % des eingesetzten Carbamidsäurebutylesters sind umgesetzt; man erhält 68,3 Teile Dibutylcarbonat vom Siedepunkt 97-98°C/17 mbar (98,4 % der Theorie, bezogen auf umgesetzten Carbamidsäurebutylester).

30 Beispiele 15 bis 19

Man verfährt wie in Beispiel 14, setzt jedoch den Reaktionslösungen andere als Katalysatoren wirkende Verbindungen  
35

gen zu. Die Ergebnisse der einzelnen Umsetzungen sind in  
der Tabelle 2 aufgeführt.

Beispiele 20 bis 25

5

Man verfährt wie in Beispiel 14, setzt jedoch anstelle von Butanol und Carbamidsäurebutylester andere Alkohole und Carbamidsäureester ein. Als Katalysatoren werden 0,5 Teile Manganacetat verwendet. Die Ergebnisse der einzelnen Um-  
10 setzungen sind in der Tabelle 3 aufgeführt.

15

20

25

30

35

0041622

BASF Aktiengesellschaft

- 16 -

O.Z. 0050/034494

5

6

5

20

25

38

35

Tabelle 2

Bei- spiel Temp. (°C)	Druck (bar)	Katalysator	Molverhältnis		Um- satz (%)	Aus- beute (%)
			Zeit (Stun- den)	Ausgangs- stoff II		
15	210	10	Aluminumtrichlorid	7	3	92,4
16	210	10	"	7	4	93,5
17	240	14	Tantalpentachlorid	10	6	73,3
18	210	10	Zinkacetat	9	8	96,1
19	260	22	"	7	6	87,0

Tabelle 3

Bei- spiel Temp. (°C)	Druck (bar)	Ausgangsstoff II, III $R^1$ und $R^2 =$	Molverhältnis		Um- satz (%)	Aus- beute (%)
			Zeit (Stun- den)	Ausgangs- stoff III		
20	260	52	$C_2H_5$	7	6	59,7
21	200	22	"	7	6	87,6
22	160	9	"	7	6	75,2
23	180	19	$CH_3$	7	6	61,5
24	200	29	"	7	6	57,0
25	160	12	"	14	6	93,6

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Carbonaten der Formel I,

5



10

worin die Reste  $R^1$  und  $R^2$  gleich oder verschieden sein können und jeweils einen aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Rest bedeuten, durch Umsetzung von Carbamidsäureestern mit Alkoholen, dadurch gekennzeichnet, daß man Carbamidsäureester der Formel II

15



20



25

worin  $R^1$  die vorgenannte Bedeutung besitzt, bei einer Temperatur oberhalb  $140^\circ C$  umgesetzt, wobei man während der Umsetzung den gebildeten Ammoniak abtrennt.

30

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart von tertiären Aminen oder Amidinen als Katalysatoren durchführt.

35

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
daß man die Umsetzung in Gegenwart von Verbindungen  
der Metalle unter den Elementen der Gruppen Ia, Ib,  
IIa, IIb, IIIa; IIIb, IVa, IVb, Va, Vb, VIb, VIIb,  
VIIIb, des Periodischen Systems durchführt.  
5

10

15

20

25

30

35



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0041622

Nummer der Anmeldung

EP 81 10 3576

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
PE	<p><u>EP - A - 0 013 958 (BAYER)</u></p> <p>* Seite 1, Zeilen 1-7; Seite 3, Zeile 4 bis Seite 4, Zeile 5; Seite 4, Zeilen 10-24; Seite 6, Zeilen 5-10; Seite 6, Zeilen 17-23 *</p> <p>-----</p>	1-3	C 07 C 69/96 C 07 C 68/00
			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.)
			C 07 C 69/96 C 07 C 68/00
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
<input checked="" type="checkbox"/> Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument S: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	25.08.1981		KINZINGER